Ueber

eine dritte Phenanthrensulfosäure

und ihre Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

KARL REKNER

aus

SUWALKI (Russ-Polen).

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. WERNER.

ZÜRICH
Druck von Müller, Werder & Cie.
1901.

Ueber

eine dritte Phenanthrensulfosäure

und ihre Abkömmlinge.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Zürich

von

KARL REKNER

aus

SUWALKI (Russ-Polen).

Begutachtet von Herrn Prof. Dr. A. WERNER.

ACAD. LIBRARY GIRL

ZÜRICH
Druck von Müller, Werder & Cie.
1901.

Meiner

lieben Mutter

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549811_0107

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Zürich ausgeführt.

Es sei mir erlaubt, auch an dieser Stelle meinem hochgeehrten Lehrer

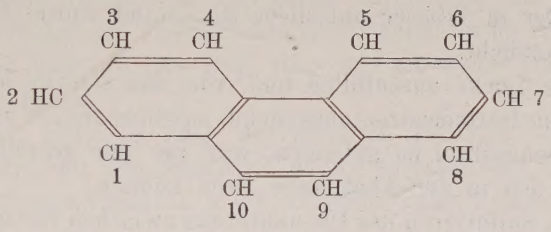
Herrn Prof. Dr. A. Werner

meinen innigsten Dank auszusprechen für das rege Interesse, mit welchem er die Ausführung dieser Arbeit verfolgte und für die liebenswürdige Unterstützung, die er mir im Laufe derselben zu teil werden liess.

Zürich, im Juli 1901.

Theoretischer Teil.

Den Arbeiten von Graebe,[1]) Schulze,[2]) Fittig und Ostermeyer[3]) zufolge besitzt das Phenanthren folgende Konstitution



Es lassen sich von dieser Formel durch Ersatz der zehn vorhandenen Wasserstoffatome durch irgendwelche Radikale theoretisch fünf isomere Monosubstitutionsderivate ableiten; denn die Stellen 1 und 8; 2 und 7; 3 und 6; 4 und 5; 9 und 10 erweisen sich bei Monosubstitution als identisch. Zur Zeit, als diese Arbeit in Angriff genommen wurde, waren von den fünf Phenanthrolen, die man theoretisch erwarten kann, nur drei bekannt, nämlich:

I. Phenanthrol von Rehs[4]) Schmp. 112°.

II. Phenanthrol von Löwenstein[5]) Schmp. 123°.

III. Phenanthrol von Lachowicz[6]) Schmp. 149°.

Vom Phenanthrol von Rehs vermutete Wack,[7]) dass es noch ein Gemisch von anderen Phenanthrolen sei.

Diese Vermutung bestätigte sich durch die Untersuchung, welche im hiesigen Universitäts-Laboratorium unternommen

[1]) Annalen 167 S. 131.
[2]) Annalen 166 S. 361.
[3]) Berichte 11 S. 215.
[4]) Berichte 10 S. 1252.
[5]) Dissertation Zürich 1898.
[6]) Berichte 16 S. 1162.
[7]) Dissertation Zürich 1900.

wurde, insofern, als es sich gezeigt hat, dass im Phenanthrol von Rehs wirklich ein Gemisch zweier Phenanthrole vorliegt, nämlich derer vom Schmp. 123° und 169°. Bei dieser Sachlage war die Darstellung weiterer Phenanthrole von Interesse.

Das Ausgangsmaterial für die zu beschreibenden Untersuchungen wurde durch Sulfurieren des Phenanthrens gewonnen. In der Literatur über die Verarbeitung der Sulfurierungsprodukte des Phenanthrens wurde bisher immer blos über die in Wasser löslichen sulfosauren Bariumsalze berichtet; der in Wasser unlösliche Rückstand wurde bis jetzt nicht untersucht.

Diese Lücke auszufüllen und, von den schwer löslichen sulfosauren Bariumsalzen ausgehend, möglicherweise zu einem neuen Phenanthrol zu gelangen, war die mir gestellte Aufgabe, die ich in der That habe lösen können.

Beim Sulfurieren des Phenanthrens zwischen 80° und 160° mit con. Schwefelsäure entstehen in wechselnder Menge, je nach der Temperatur bei welcher man sulfuriert, drei Monosulfosäuren.

Beim Neutralisieren des Sulfurierungsgemisches mit Bariumcarbonat bilden die zwei bekannten Monosulfosäuren in Wasser leicht lösliche Bariumsalze, das Bariumsalz der dritten Monosulfosäure ist in Wasser fast unlöslich.

Dieses schwer lösliche sulfosaure Bariumsalz bildet mit den Ueberresten der beiden andern Salze, gemischt mit Bariumsulfat, den sogenannten Bariumrückstand.

Die Isolierung dieser dritten Monosulfosäure aus dem Rückstande und ihre Trennung von den beiden anderen Monosulfosäuren erfolgte durch Ueberführung in Ferrosalze.

Das Ferrosalz dieser Sulfosäure ist in Wasser viel schwerer löslich, als die Ferrosalze der beiden anderen Sulfosäuren; es stellt eine stroh-gelbe, voluminöse, undeutlich krystallisierte Masse dar und oxydiert sich an der Luft leicht zu Ferrisalz.

Wegen der Unbeständigkeit wurde das Ferrosalz der neuen Sulfosäure nicht analysiert, sondern direkt in Ammoniumsalz übergeführt.

Die vollständige Analyse des Ammoniumsalzes, sowie dessen Abbau zu Phenanthren beweisen uns vollständig, dass wir ein monosulfosaures Derivat des Phenanthrens vor uns haben.

Das Ammoniumsalz, wie auch das Kaliumsalz der neuen Sulfosäure, geben bei der Kalischmelze dasselbe Phenanthrol Schmp. 169° und auch die Ausbeute bleibt dieselbe.

Zur Charakterisierung des neuen Phenanthrols wurde eine ganze Reihe von Derivaten dargestellt, die alle von den Derivaten der bisher bekannten Phenanthrole verschieden sind und dadurch beweisen, dass wir ein neues Phenanthrol vor uns haben.

Zum Vergleich der dargestellten Derivate der neuen Sulfosäure mit den entsprechenden Derivaten der beiden anderen Monosulfosäuren möge folgende Tabelle dienen.

Das Derivat	Aus der neuen Sulfosäure	Aus der Säure von Lachowicz	Aus der Säure von Löwenstein
Phenanthrenmonosulfosäure	amorph	weisse Nadeln Schmp. —	weisse Nadeln Schmp. 201°
Ammoniumsalz	weisse Blättchen	—	—
Kaliumsalz	weisse Blättchen	weisse bis gelbe Nadeln	weisse glänz. Nadeln
Methylester	weisse Blättchen Schmp. 98°	—	—
Phenanthrol	weisse Blättchen Schmp. 169°	hellrosa gefärbte Nadeln Schmp. 149°	weisse Nadeln Schmp. 123°
Acetylphenanthrol	weisse Nadeln Schmp. 143°	weisse Nadeln Schmp. 77°	weisse Nadeln Schmp. 116°
Phenanthrolchinon	tief-braune bis schwarze Nadeln Schmp. 283°	—	gelb-rote Krystalle sublimierbar Schmp. —
Phenanthrolazobenzolsulfosäure	rot-amorph auf Seide echt	-	kirsch-rote Nadeln auf Seide unecht
Phenanthrolmethylaether	weisse Blättchen Schmp. 101°	—	weisse Blättchen Schmp. 61°
Mononitrophenanthrolmethylaether	gelb-grüne Blättchen Schmp. 191°		–
Acetylphenanthrolchinon	rote Nadeln Schmp. 216°	-	gold-glänzende Nadeln Schmp. 201°
Methylphenanthrolchinonaether	rote Nadeln Schmp. 171°	—	—
Aethylphenanthrolchinonaether	hell-rote Blättchen Schmp. 161°	—	–
Benzoylphenanthrol	weisse Blättchen Schmp. 140°	weisse Nadeln Schmp. 97°	weisse Nadeln Schmp. 119°
Benzoylphenanthrolchinon	rote Nadeln Schmp. 242°	—	gelbe Nadeln Schmp. 226°

Die Abhängigkeit der Ausbeute der neuen Sulfosäure von der Sulfurierungstemperatur.

Das Phenanthren wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 80° und 160° sulfuriert und bei der Untersuchung der in Wasser schwerlöslichen sulfosauren Salze wurden folgende Beobachtungen gemacht.

a. Die Menge der Sulfosäure für Phenanthrol Schmp. 169° ist um so grösser, je höher die bei der Sulfurierung angewandte Temperatur ist; bei höherer Temperatur beginnt das Phenanthren teilweise zu verbrennen.

b. Sulfuriert man bei einer Temperatur unterhalb 120°, so enthält das Gemisch der gewonnenen schwerlöslichen Bariumsalze auch eine kleine Menge von der Sulfosäure für Phenanthrol Schmp. 149°, die ebenfalls ein schwerlösliches Ferrosalz liefert und infolge dessen immer die neue Sulfosäure begleitet und ihre reine Darstellung erschwert.

c. Die schwerlöslichen sulfosauren Bariumsalze enthalten bei allen Sulfurierungen noch viel von der Sulfosäure für Phenanthrol Schmp. 123°, da das Bariumsalz der letzteren nur in kochendem Wasser verhältnismässig leicht löslich ist.

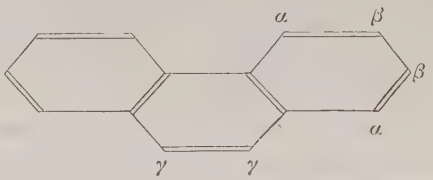
Während des Filtrierens kühlt sich die Lösung aber stets ein wenig ab, und das erwähnte Salz bleibt teilweise auf dem Filter zurück.

d. In dem Rückstande der schwerlöslichen sulfosauren Bariumsalze konnte ich ausser der neuen Sulfosäure, die noch durch die beiden oben erwähnten Monosulfosäuren verunreinigt war, keine andere Sulfosäure mehr finden.

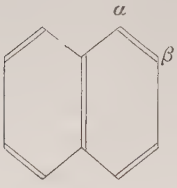
Schlüsse auf die Stellung der Hydroxylgruppe im Phenanthrol Schmp. 169° durch Vergleich der ihm entsprechenden Sulfosäure mit den Monosulfosäuren der anderen kondensierten Benzolkerne.

Es liegt in dieser Arbeit kein direkter Beweis für die Stellung der Hydroxylgruppe im Phenanthrol Schmp. 169° vor.

Es sollen an dieser Stelle nur einige Thatsachen angegeben werden, welche das Phenanthrol Schmp. 169° als β-Phenanthrol erscheinen lassen.



Bei näherer Betrachtung der Monosulfosäuren der kondensierten Benzolkerne wie Naphtalin, Anthracen und Phenanthren ergiebt sich für das Naphtalin,[1]) dass wenn man es bei 80° sulfuriert, fast ausschliesslich α-Monosulfosäure entsteht und nur untergeordnet β-Monosulfosäure; bei höherer Temperatur vermehrt sich die Menge der β-Sulfosäure auf Kosten der α-Sulfosäure und bei 160° bildet sich fast ausschliesslich β-Monosulfosäure.



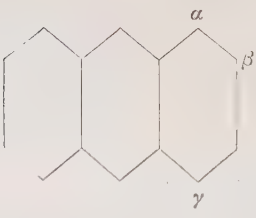
Calcium, Barium und Bleisalze der α-Naphtalinmonosulfosäure sind in Wasser leicht löslich, die entsprechenden Salze der β-Säure dagegen sind alle in Wasser schwer löslich.

Die aus diesen Säuren dargestellten Naphtole schmelzen:

α-Naphtol bei 94°.

β-Naphtol bei 122°.

Ueber Anthracenmonosulfosäuren[2]) kann man nicht viel sagen, weil darüber die Angaben in der Litteratur sehr spärlich sind und sogar einander widersprechend. Von den drei möglichen Anthracenmonosulfosäuren ist nur eine mit Sicherheit bekannt, nämlich β-Anthracenmonosulfosäure, welche Liebermann[3]) aus β-Anthrachinonmonosulfosäure durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure dargestellt hatte.



1) Merz und Weith, Ber. S. 196; Beilstein II 201.

2) Graebe und Liebermann, Ber. 1. 187; Liebermann Ber. 12. 592; Lincke Journ. für prak. Chemie (2) 11. 223.

3) Annalen 212. 48; Berichte 12. 189.

Das Natriumsalz dieser Säure ist in Wasser schwer löslich, Barium und Bleisalze sind darin fast unlöslich.

Der Schmelzpunkt des aus dieser Säure gewonnenen Anthrols ist nicht bestimmbar, da es sich vor dem Schmelzen zersetzt.

Das Phenanthren[1]) endlich giebt beim Sulfurieren unterhalb 100° überwiegend γ-Monosulfosäure, welche bei diesem Vergleiche nicht in Betracht kommt. — Sulfuriert man zwischen 100° und 130°, so entsteht in der Hauptmenge eine Monosulfosäure, die dem Phenanthrol vom Schmp. 123° entspricht.

Ihre Calcium, Barium und Bleisalze sind in Wasser leicht löslich.

Sulfuriert man bei der Temperatur 140° und darüber, so entsteht überwiegend eine Monosulfosäure, die dem Phenanthrol vom Schmp. 169° entspricht; ihre Calcium, Barium und Bleisalze sind in Wasser sehr schwer löslich.

Beim Vergleiche der eben angeführten Daten konnte man nach der Analogie schliessen, dass auch beim Phenanthren die neue Monosulfosäure eine β-Stellung einnimmt, denn sie entsteht bei höherer Temperatur, liefert schwerlösliche Calcium, Barium und Bleisalze und entspricht einem hochschmelzenden Phenanthrol.

In der Thatsache, dass das Phenanthrol vom Schmp. 123°, wie α-Phenole überhaupt, unechte Azofarbstoffe liefert, erblickt A. Wack[2]) den Hauptbeweis für die α-Stellung der Hydroxylgruppe im Phenanthrol vom Schmp. 123°. Nach der Analogie zu schliessen, müsste dem Phenanthrol vom Schmp. 169° eine β-Stellung zukommen, da es wie β-Phenole überhaupt, echte Azofarbstoffe bildet.

[1]) Dissertation v. Frey, Zürich 1900; Dissertation v. Wack, Zürich 1900.

[2]) Dissertation Zürich 1900.

Versuch zur Konstitutionsbestimmung des Phenanthrols Schmp. 169° durch Abbau des Methoxyphenanthrenchinons zum Diphenylderivat.

Graebe[1]) hat das Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk fast quantitativ zu Diphenyl abgebaut, dabei hat er eine kleine Menge von Diphenylenketon erhalten.

Den Versuch von Graebe hat Auschütz[2]) wiederholt und kam bei der Destilation mit reinem Natronkalk zu denselben Resultaten wie Graebe, aber bei Anwendung eines anders präparierten Natronkalkes bekam er, neben anderen Produkten, hauptsächlich Fluorenderivate.

Nach dem Verfahren von Graebe wurde Methoxyphenanthrenchinon mit Natronkalk erhitzt, und dabei wurden neben unverändertem Methoxyphenanthrenchinon zwei Produkte erhalten, nämlich ein Gemisch von weissen Blättchen und gelben Nadeln.

Es gelang, dieselben von einander zu trennen, aber in so geringer Ausbeute, dass man sie nur qualitativ bestimmen konnte.

Die gelben Nadeln Schmp. 73°—75° stellen nach Analogie des Graebe'schen Verfahrens — Methoxydiphenylenketon dar; die weissen Blättchen Schmp. 102° - 104° repräsentieren aller Wahrscheinlichkeit nach Methoxydiphenyl oder Methoxyfluoren.

Methoxyfluoren ist aber hier mit ziemlicher Sicherheit ausgeschlossen, weil die weissen Blättchen, mit Chromsäure behandelt, unverändert bleiben und keine Spuren von gelb gefärbtem Methoxyphenylenketon hinterlassen, was bei der Anwesenheit von Methoxyfluoren geschehen sollte.

Da aber in der Literatur keines von den drei möglichen Methoxydiphenylen erwähnt ist, konnte ich keinen Vergleich aufstellen, und ich habe desshalb versucht, von Diphenyl ausgehend zu demselben Körper zu gelangen.

Es wurde zu diesem Zwecke Diphenyl nach der Methode von Hübner[3]) nitriert, Nitroprodukte reduziert und die ge-

[1]) Berichte 6 S. 63.

[2]) Berichte 9 S. 1400.

[3]) Annalen 209. Seite 341.

wonnenen Amidodiphenyle diazotiert; dabei hat sich das Orthoamidodiphenyl zersetzt, und es gelang nur, von dem p. Amidodiphenyl zu p. Oxydiphenyl zu gelangen.

Dieses stimmt überein mit dem in der Literatur erwähnten p. Oxydiphenyl, welches dort aber aus der entsprechenden Sulfosäure dargestellt wurde.

p. Oxydiphenyl liefert bei der Methylierung das entsprechende p. Methoxydiphenyl in Form von weissen bei 90°—91° schmelzenden Blättchen.

Es stimmt also das synthetisch gewonnene p. Methoxydiphenyl nicht überein mit dem vermuteten Methoxydiphenyl, welches man bei dem Abbau des Methoxyphenanthrenchinons gewonnen hat.

Infolgedessen kann man aller Wahrscheinlichkeit nach der Hydroxylgruppe im Phenanthrol vom Schmp. 169° nicht die dem p. Methoxydiphenyl entsprechende Stellung geben.

Wenn wir das Phenanthrol Schmp. 169° als β-bezeichnen wollen, so bleibt für seine Hydroxylgruppe einzig die zweite β-Stellung übrig; selbstverständlich nur dann, wenn bei dem Abbau des Methoxyphenanthrenchinons keine Umlagerung stattgefunden hat.

Es muss aber das durch Abbau gewonnene Methoxydiphenyl als solches bewiesen werden, um diese Behauptung aufrecht zu erhalten, was hier wegen des Mangels am Ausgangsmaterial nicht durchführbar war.

Experimenteller Teil.

Sulfurierung des Phenanthrens und Trennung des Sulfosäuregemisches vermittelst der Ferrosalze.

300 gr. Phenanthren werden mit 360 gr. conc. reiner Schwefelsäure vermischt und 4—5 Stunden im Oelbade unter häufigem Umschütteln bei 130°—140° erhitzt. Es entwickelt sich reichlich SO_2 und die Masse nimmt eine dunkelgrüne Farbe an.

Das dickflüssige, syrupartige Reaktionsgemisch wird in ca. 6 Liter Wasser eingegossen, kochend mit Bariumcarbonat neutralisiert und heiss filtriert.

Der Niederschlag wird noch zweimal mit 5—6 Liter Wasser ausgekocht und heiss abfiltriert.

Die auf diese Weise gewonnenen Filtrate enthalten leicht lösliches sulfosaures Bariumsalz für Phenanthrol Schmp. 123°, wurden aber in der vorliegenden Arbeit weiter nicht verarbeitet.

Der zurückgebliebene Niederschlag, bestehend aus den schwerlöslichen sulfosauren Bariumsalzen und dem Bariumsulfat, wurde in 12 Liter Wasser und 300 gr. conc. Schwefelsäure zum Kochen gebracht, mit 100 gr. Eisenvitriol und 1 bis 2 gr. Eisenpulver versetzt, nochmals stark aufgekocht und heiss filtriert.

Es scheidet sich beim Eindampfen aus dem Filtrate ein strohgelber, undeutlich krastallinischer Niederschlag von Ferrosalz der Phenanthrensulfosäure aus.

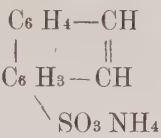
Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser ist es genügend rein für das Ueberführen in Ammoniumsalz.

Das Ferrosalz hat eine strohgelbe Farbe und ist sogar in kochendem Wasser schwer löslich, die entsprechenden Calcium, Barium, Bleisalze sind in Wasser fast unlöslich.

Beim längeren Liegen an der Luft oxydiert es sich zu Ferrisalz und scheidet beim Auflösen in Wasser Fe $[OH]_3$ als Niederschlag ab.

Das Ferrosalz wurde weiter nicht untersucht, sondern direkt in Ammoniumsalz übergeführt.

Phenanthrensulfosaures Ammonium.



Das reine umkrystallisierte Ferrosalz wurde im kochenden Wasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak versetzt und so lange gekocht, bis sich der Niederschlag von Fe $[OH]_2$ gut abgesetzt hat.

Man filtriert heiss, wäscht den Niederschlag einigemal gut aus, vereinigt die Filtrate und dampft ein.

Aus der stark konzentrierten Lösung scheiden sich beim Erkalten weisse Blättchen von phenanthrensulfosaurem Ammonium aus, welche nach 2 bis 3 Umkrystallisationen vollkommen rein sind.

Dieses Ammoniumsalz ist in kochendem Wasser leicht löslich, in kaltem aber schwer löslich und giebt bei der Analyse folgende Werte:

Verbrennung.

0,1825 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,4080 gr. CO_2

0,0780 gr. H_2O

Berechnet für $C_{14}H_9SO_3NH_4$:	Gefunden:
C = 61,09 %	C = 60,97 %
H = 4,73 %	H = 4,74 %

Schwefelbestimmung.

Schwefelbestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0,1560 gr. angewandte Substanz ergaben: 0,1310 gr. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{14}H_9SO_3NH_4$:	Gefunden:
S = 11,64 %	S = 11,55 %

Stickstoffbestimmung.

Stickstoffbestimmung wurde nach der Methode von Kjeldaht ausgeführt und gab folgende Werte:

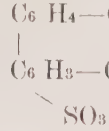
Berechnet für $C_{14}H_9SO_3NH_4$:	Gefunden:
N = 5,09 %	N = 4,97 %

Zusammenstellung.

C = 61,091 %	C = 60,97 %
H = 4,727	H = 4,74
S = 11,636	S = 11,55
N = 5,091	N = 4,97
O = 17,455	O = 17,77
100,000	100,00

Was die Ausbeute anbelangt, so liefern 300 gr. Phenanthren bei der oben erwähnten Darstellungsmethode 40—50 gr. reines Ammoniumsalz.

Phenanthrensulfosaures Kalium.



Eine conc. Lösung von phenanthrensulfosaurem Ammonium wird so lange beim Kochen mit Kalilauge versetzt, bis kein Ammoniak mehr entweicht. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung weisse Blättchen des Kaliumsalzes aus, welches nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein ist. Das phenanthrensulfosaure Kaliumsalz ist ebenso, wie das entsprechende Ammoniumsalz in kaltem Wasser schwer,

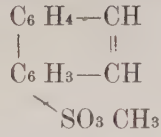
in heissem aber leicht löslich und giebt bei der Analyse folgende Zahlen:

0,5 gr. angewandte Substanz ergaben: 0,4020 $K_2 Pt Cl_6$.

Berechnet für $C_{14} H_9 S_1 O_3 K_1$:	Gefunden:
K = 13,18 %	K = 12,95 %

Das zur Analyse gewonnene Salz wurde einige Tage im Exsicator getrocknet und dann vor der Fällung mit Platinchlorid in einer Platinschaale verascht.

Phenanthrensulfosaurer Methylester.



Zur weiteren Charakterisierung der Sulfosäure wurde ihr Methylester dargestellt: 5 gr. trockenes phenanthrensulfosaures Kalium wurden mit 4—5-facher Menge des neutralen Methylsulfats erhitzt bis zur vollständigen Lösung.

Man giesst das Reaktionsgemisch ins Wasser und kocht so lange, bis das überschüssige Methylsulfat sich zersetzt hat.

Das zurückgebliebene ölige Produkt wird, um das stark anhaftende Kaliumsulfat zu entfernen, einigemal mit Wasser ausgekocht und nachdem es beim Erkalten erstarrt ist, abfiltriert.

Der aus Alkohol umkrystallisierte phenanthrensulfosaure Methylester stellt weisse blau fluoresierende Blättchen dar, die in Methyl- und Aethylalkohol sehr leicht löslich sind und bei 96° – 98° schmelzen.

0,1697 angewandte Substanz ergaben:
0,4102 CO_2
0,0695 H_2O

Berechnet für $C_{15} H_{12} S_1 O_3$:	Gefunden:
C = 66,18 %	C = 65,92 %
H = 4,41 %	H = 4,55 %

Die Ausbeute an Methylester ist eine sehr gute. Beim vorsichtigen Arbeiten gewinnt man auf 5 gr. Kaliumsalz 3 gr. Methylester.

Versuche zur Darstellung der freien Phenanthrensulfosäure.

Das reine phenanthrensulfosaure Kalium wurde in heissem Wasser gelöst und mit conc. Platinchloridlösung unter Alkoholzusatz in der Wärme gefällt; die von $PtCl_6K_2$ abfiltrierte Lösung wurde eingedampft, wobei die ganze Lösung beim Erkalten zu einer Gallerte erstarrte.

Es gelang nicht diese Gallerte aus irgend einem Lösungsmittel zur Krystallisation zu bringen.

Ein weiterer Versuch, die freie Säure darzustellen, wurde auf dem Wege des Bleisalzes in Angriff genommen.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Bleiacetat behandelt, das ausgefallene Bleisalz abgesaugt, mit warmem Wasser gut ausgewaschen, in viel Wasser gelöst, die Lösung erwärmt und Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Die vom Bleisulfid abfiltrierte Lösung wurde eingedampft, wobei sie beim Erkalten wieder zu einer Gallerte erstarrte, die man auf keine Weise zur Krystallisation bringen konnte.

Ein dritter Versuch wurde endlich auf dem Wege des Bariumsalzes angestellt.

Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes wurde mit Bariumchlorid versetzt, das ausgefallene Bariumsalz abfiltriert und mit einer nur zur vollständigen Fällung des Bariums genügenden Menge Schwefelsäure gekocht.

Die vom Bariumsulfat befreite Lösung erstarrt wieder beim Eindampfen zu einer Gallerte, die man, wie in früheren Versuchen, nicht zur Krystallisation bringen konnte; diese Gallerte über conc. Schwefelsäure getrocknet, bildet eine seifenartige Masse ohne jede Spur von Krystallisation; mit Kalilauge behandelt, bildet sie Blättchen des oben beschriebenen Kaliumsalzes, mit Calcium, Barium und Bleisalzen giebt sie fast unlösliche Niederschläge. Es lag also hier freie Sulfosäure vor, aber im amorphen Zustande.

Abbau der Phenanthrensulfosäure zu Phenanthren.

Um einen Beweis zu bringen, dass in dem erwähnten sulfosauren Ammoniumsalze wirklich ein Derivat des Phenan-

threns vorliegt, wurde das betreffende Salz zu Phenanthren abgebaut.

2 gr. phenanthrensulfosaures Ammonium wurden mit 10 cc conc. Salzsäure im Bombenrohr auf 250° während 4 Stunden erhitzt.

Das ausgeschiedene Produkt stimmt — aus Alkohol umkrystallisiert — der Gestalt, wie auch dem Schmelzpunkte nach, mit Phenanthren vollkommen überein: farblose glänzende Blättchen vom Schmp. 99°.

Zur weiteren Charakterisierung des Phenanthrens wurde das für dasselbe charakteristische Pikrinsäureadditionsprodukt dargestellt: lange, gelbe Nadeln vom Schmp. 144°—145°.

Also liegt hier kein Zweifel mehr vor, dass man ein Phenanthrenderivat in den Händen hat und zwar, wie obige Analysen bestätigen: Phenanthrensulfosaures-Ammonium.

Dieses Salz bildet in der vorliegenden Arbeit das Ausgangsmaterial zur Darstellung einer ganzen Reihe von Derivaten.

Kalischmelze des phenanthrensulfosauren Kaliums.

Sowohl Kalisalz, als auch Ammoniumsalz geben bei der Kalischmelze dasselbe Phenanthrol bei gleicher Ausbeute.

Da aber das Ammoniumsalz bei der Schmelze stark schäumt, so habe ich für die Darstellung von Phenanthrol immer Ammoniumsalz in Kalisalz verwandelt und erst dann geschmolzen.

In einem Nickeltiegel wurden 60 gr. Kalilauge mit kleiner Flamme zum Schmelzen gebracht und nach und nach 20 gr. fein pulverisiertes Kalisalz eingetragen.

Jetzt wurde die Flamme etwas vergrössert und unter stetigem Rühren dafür gesorgt, dass keine Rauchbildung entsteht; falls die Schmelze zu rauchen beginnt, verkleinert man die Flamme. Sobald die ganze Masse ins Schmelzen gerät und oben eine Oelschicht sich ausgeschieden hat, unterbricht man das Schmelzen und lässt erkalten.

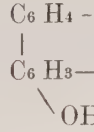
Die ganze Schmelze wird dann mit Wasser ausgelaugt, filtriert und mit Schwefelsäure versetzt.

Das Phenanthrol scheidet sich dabei in Form von weissen Flocken ab, wird abgezogen, gut mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Das fein pulverisierte, trockene Phenanthrol wird mit Ligroin (Siedep. 104°—140°) im Kolben mit Rückflusskühler lange gekocht und rasch heiss filtriert.

Aus der kalten Lösung scheidet sich Phenanthrol in weissen Blättchen aus, die mit einer roten, harzigen Masse verunreinigt sind, um dasselbe zu reinigen, muss man es lange mit grosser Menge Thierkohle in Ligroin kochen und dann einigemal aus Ligroin umkrystallisieren.

So gereinigtes Phenanthrol stellt weisse glänzende Blättchen von Schmp. 169° dar.



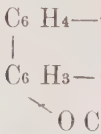
Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer aber in Ligroin.

Wird rohes, nicht völlig reines Kalisalz zur Darstellung des Phenanthrols verwendet, so bekommt man ein Produkt, das durch viele Umkrystallisationen nicht zu reinigen ist.

0,2393 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,7574 gr. CO_2
0,1086 gr. H_2O

Berechnet für $C_{14}H_{10}O_1$:	Gefunden:
C = 86,59 %	C = 86,32 %
H = 5,15 %	H = 5,04 %

Acethylphenanthrol.



Zwei Moleküle Phenanthrol wurden mit 3 Molekülen Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden im Paraffinbade auf 120

bis 130° erhitzt, das Reaktionsgemisch ins Wasser gegossen, filtriert und auf dem Filter durch Waschen mit Kalilauge von unverändertem Phenanthrol befreit.

Es bleibt eine krystallinische Masse zurück, die mit Tierkohle gereinigt und aus Alkohol umkrystallisiert, lange weisse Nadeln giebt.

Das so gewonnene Acetylphenanthrol ist in Alkohol, Aether und Eisessig leicht löslich und wird zweckmässig aus Alkohol umkrystallisiert.

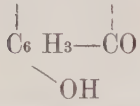
Es schmilzt scharf bei 142—143°.

0,2477 gr. angewandte Substanz ergab:

Berechnet für $C_{16}H_{12}O_2$:	Gefunden:
C = 81,36 %	C = 81,28 %
H = 5,08 %	H = 4,81 %

bei 0,7383 gr. CO_2
0,1071 gr. H_2O

Phenanthrolchinon.



10 gr. Acethylphenanthrol wurden mit 9 gr. Chromsäure in essigsaurer Lösung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade oxydiert, und die grüne Lösung ins Wasser gegossen.

Beim längeren Stehenlassen entsteht ein rot gefärbter Niederschlag, der von Eisessig befreit, mit conc. heisser Natriumbisulfitlösung extrahiert wurde.

Es geht nicht alles in die Lösung; ein viel grösserer Teil bleibt ungelöst zurück.

Die klare, dunkelgelbe Lösung wurde mit Schwefelsäure versetzt und schwach erwärmt, dabei wird die Acetylgruppe abgespalten und es scheidet sich ein tief brauner Niederschlag von Phenanthrolchinon ab, der aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, lange, haardünne Nadeln von einer tiefbraunen bis schwarzen Farbe giebt.

Die Ausbeute ist eine sehr spärliche: aus 10 gr. Acetylphenanthrol wurde kaum ein Gramm Phenanthrolchinon gewonnen.

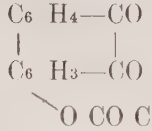
Der in Natriumbisulfit unlösliche Teil wurde mit Tierkohle gereinigt und aus Alkohol auskrystallisiert; es resultiert unverändertes Acetylphenanthrol Schmp. 142—143°.

Phenanthrolchinon löst sich in Kalilauge mit tiefgrüner Farbe auf, schmilz bei 280—283° und giebt bei der Analyse folgende Werte:

0 2293 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,6296 gr. CO_2
0,0749 gr. H_2O

Berechnet für $C_{14}H_8O_3$:	Gefunden:
C = 75,00%	C = 74,88%
H = 3,57%	H = 3,63%

Acetylphenantrolchinon.



Es ist trotz mehrerer Versuche nicht gelungen, direkt aus Acetylphenanthrol durch Oxydation zu seinem Acetylphenanthrolchinon zu gelangen,

Es wurden mehrere Oxydationsversuche mit verschiedenen Mengen Chromsäure und verschiedenen Temperaturen durchgeführt.

Es bleibt ein grosser Teil von Acetylphenanthrol unverändert, von welchem Acetylphenanthrolchinon durch Krystallisation aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht befreit werden konnte.

Nur auf dem Umwege, durch Acethylierung des oben beschriebenen Phenanthrolchinons wurde es dargestellt.

Das Phenanthrolchinon wurde mit doppelter Menge Essigsäureanhydrit 4 – 5 Stunden im Bombenrohr auf 120 – 130° erhitzt, das Reaktionsgemisch ins Wasser gegossen, der aus-

gefallene rote Niederschlag abfiltriert und gut mit Wasser ausgewaschen.

Es ist in Alkohol, Aether und Aceton leicht löslich, krystallisiert aber aus keinem von diesen Lösungsmitteln einheitlich.

Um Acetylphenanthrolchinon rein zu bekommen, wurde der oben erwähnte rote Niederschlag in viel Ligroin (Siedepunkt 100—140°) gelöst uud heiss filtriert.

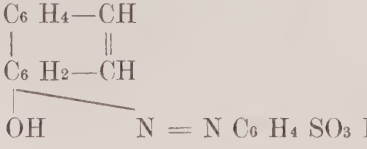
Es scheiden sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten aus der Lösung rote Nadeln oder Blättchen vom Schmp. 215—216° aus.

0,2196 angewandte Substanz ergaben:

0,5801 CO_2
0,0781 H_2O

Berechnet für $C_{16}H_{10}O_4$:	Gefunden:
C = 72,18 %	C = 72,04 %
H = 3,75 %	H = 3,95 %

Phenanthrolazobenzolsulfosäure.



50 gr. Phenanthrol wurden in der berechneten Menge Natronlauge gelöst, und mit ebenfalls berechneter Menge der in Wasser aufgeschlemmten Diazobenzolsulfosäure versetzt.

Die Kuppelung findet leicht statt.

Die blutrote Lösung wurde mit Eisessig schwach angesäuert und der ausgefallene rote gallertartige Farbstoff von der Mutterlauge in der Presse abgepresst. Trotz zahlreicher Versuche aus verschiedenen Lösungsmitteln ist es nicht gelungen den Azofarbstoff krystallinisch zu bekommen.

Auf die tierische Faser (Seide) geht er mit hellroter Farbe (sehr echt) ein.

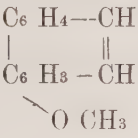
Reduktion des Azofarbstoffes zu Oxyphenantrylamin.

Der von der Mutterlauge abgepresste, oben beschriebene Farbstoff wurde mit Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbade reduziert, wobei nach 4—5 stündigem Erwärmen die Reduktionsmasse eine schmutzig-graue Farbe annimmt. Das Reduktionsprodukt wurde dann in viel Wasser gelöst, durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in der Wärme das Zinn aus der Lösung gefällt, die abfiltrierte Lösung mit Soda versetzt, und das ausgeschiedene Oxyphenanthrylamin ausgeäthert.

Der ätherische Auszug scheidet beim Verdunsten weisse dünne Blättchen ab, die an der Luft rasch braun werden.

Die Ausbeute ist sehr schlecht, aus 50 gr. Phenanthrol wurden nur Spuren des Oxyphenanthrylamins bekommen. Wegen zu schlechter Ausbeute wurde Oxyphenanthrylamin weiter nicht untersucht.

Phenanthrolmethyläther.



5 gr. Phenanthrol wurden im absoluten Alkohol gelöst, mit berechneter Menge Natrium und darauf mit dreimaligem Ueberschuss von Jodmethyl 3 Stunden am Rückflusskühler erhitzt.

Hierauf wurde der überschüssige Alkohol und das Jodmethyl abdestilliert, der Rückstand mit verdünnter Natronlauge gewaschen und ausgeäthert.

Beim Eindunsten des ätherischen Auszuges hinterbleibt ein öliger Brei.

Der ölige Brei wurde mit Wasserdampf überdestilliert und das Destillat ausgeäthert.

Nachdem der Aether abdestilliert war, wurde der Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert; es scheiden sich aus der conc. Lösung grosse dünne Blättchen von Methyläther des Phenanthrols aus.

Es schmilzt bei 100—101° und löst sich sehr leicht in Aether und Eisessig auf.

0,2100 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,6652 gr. CO_2

0,1096 gr. H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{12}O_1$:	Gefunden:
C = 86,54 %	C = 86,40 %
H = 5,72 %	H = 5,80 %

Gegen das Ende dieser Arbeit wurde eine bessere und ausgiebigere Methode zur Darstellung von Methyläther gefunden.

5 gr. Phenanthrol wurden in conc. Kalilauge gelöst, gekühlt, mit einem Ueberschuss vom neutralen Methylsulfat versetzt und stark geschüttelt.

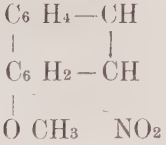
Die Reaktion vollzieht sich fast momentan und die Lösung trübt sich durch den ausgeschiedenen Phenanthrolmethyläther.

Dieser, mit Aether ausgezogen und aus Eisessig umkrystallisiert, liefert weisse grosse Blättchen vom Schmp. 100—101°, ist also identisch mit dem früher beschriebenen Phenanthrolmethyläther.

Die Ausbeute ist sehr gut; aus 5 gr. Phenanthrol wurden 4 gr. Methylphenanthroläther gewonnen.

Zur weiteren Charakterisierung des gewonnenen Aethers wurde dessen Nitroderivat dargestellt.

Mononitrophenanthrolmethyläther.



5 gr. Methylphenanthrol wurden in Eisessig gelöst, mit 1 cc. conc. Salpetersäure versetzt und schwach erwärmt, bis die gelbe Farbe verschwindet und eine schwach-rote eintritt.

Nach dem Erkalten scheidet sich ein Nitroprodukt direkt krystallinisch aus, das aus Eisessig umkrystallisiert, grosse grünlich-gelbe Blättchen vom Schmp. 190—191° vorstellt.

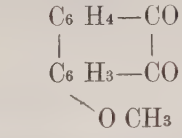
Stickstoffbestimmung.

0,1703 angewandte Substanz ergaben:
Bei 708 mm. Bar. 19° C. = 9,10 cm^3 N.

Berechnet für $C_{15}H_{11}O_3N$:	Gefunden:
N = 5,53 %	N = 5,70 %

Diese Zahlen stimmen überein mit den Werten, welche der theoretischen Formel des Mononitroderivats entsprechen.

Methylphenanthrolchinonäther.



Das Phenanthrolchinon wurde in conc. Kalilauge (1 : 3) gelöst, in der Kälte mit einem Ueberschuss von neutralem Methylsulfat versetzt, dabei muss die Lösung bis zum Ende der Reaktion stark alkalisch reagieren.

Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei und es scheiden sich nach dem Verlaufe von 2—3 Stunden tiefrote Flocken aus.

Der Niederschlag wurde von der Mutterlauge befreit, mit Wasser ausgewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert.

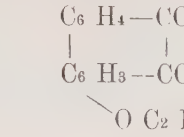
Aus stark conc. Lösung scheiden sich tief-rote Nadeln von Methylphenanthrolchinonäther aus.

Der in Alkohol und Eisessig leicht löslich ist und bei 170—171° schmilzt.

0,2644 gr. Substanz ergaben:
0,7326 gr. CO_2
0,1063 gr. H_2O

Berechnet für $C_{15}H_{10}O_3$:	Gefunden:
C = 75,63 %	C = 75,57 %
H = 4,20 %	H = 4,46 %

Aethylphenanthrolchinonäther.



Die Darstellung des Aethyläthers wird auf analoge Weise durchgeführt, wie die des Methyläthers; die Reaktion verläuft aber ruhiger und glatter.

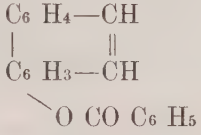
Phenanthrolchinon wurde in Kalilauge gelöst und bei gewöhnlicher Temperatur mit einem Ueberschuss von neutralem Aethylsulfat behandelt.

Die Lösung muss die ganze Zeit bis zum Schluss der Reaktion stark alkalisch bleiben.

Es scheidet sich aus der Lösung nach ungefähr einer Stunde ein hellroter Niederschlag, der aus Eisessig umkrystallisiert, winzige Blättchen von Aethylphenanthrolchinonäther vorstellt.

Dieser ist in Alkohol und Eisessig leicht löslich und schmilzt bei 160—161°.

Benzoylphenanthrol.



5 gr. Phenanthrol wurden in 10 gr. Pyridin gelöst, zu der kalten Lösung eine berechnete Menge Benzoylchlorid zugefügt und das Ganze 24 Stunden stehen gelassen.

Das Reaktionsgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, dann filtriert und mit verdünnter Schwefelsäure gut ausgewaschen.

Schliesslich wurde der Niederschlag noch mit verdünnter Kalilauge vom unveränderten Phenanthrol ausgewaschen, in Alkohol gelöst, die alkoholische Lösung durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und das Filtrat der Krystallisation überlassen.

Es scheidet sich das Benzoylphenanthrol in schneeweissen Blättchen aus.

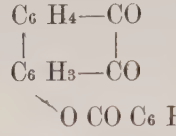
Von 5 gr. Phenanthrol wurden 3 gr. Benzoylphenanthrol erhalten.

Es schmilzt genau bei 139—140°.

0,2519 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,7798 gr. CO_2
0,1048 gr. H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{14}O_2$:	Gefunden:
C = 84,56 %	C = 84,37 %
H = 4,79 %	H = 4,62 %

Benzoylphenanthrolchinon.



5 gr. Benzoylphenanthrol wurden mit einer berechneten Menge Chromsäure in essigsaurer Lösung versetzt und 3 bis 4 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt und nach dem Erkalten ins Wasser gegossen.

Es scheidet sich ein roter, flockiger Niederschlag aus, dieser wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Die trockene Substanz wurde in Benzol heiss gelöst und schnell filtriert.

Aus der conc. Lösung scheiden sich nach langem Stehen warzenförmig angeordnete Nadeln von Benzoylphenanthrolchinon aus.

Es ist in Eisessig und Alkohol leicht löslich, im Benzol schwer; aber nur aus letzterem Lösungsmittel scheidet es sich im krystallinischen Zustande aus.

Die Krystalle zeigen im Benzol eine helle, reine, rote Farbe, diese geht beim Trocknen an einigen Stellen in eine hellgelbe über, sodass wahrscheinlich eine Zersetzung vor sich geht.

Der Benzoylphenanthrolchinonäther schmilzt bei 240 bis 242°.

0,2034 gr. angewandte Substanz ergaben:
0,5698 gr. CO_2
0,0706 gr. H_2O

Berechnet für $C_{21}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C = 76,82 %	C = 76,41 %
H = 3,69 %	H = 3,85 %

Trockene Destillation des Methoxyphenanthrenchinons mit Natronkalk und Trennung der so erhaltenen Produkte.

Graebe[1]) hat Phenanthrenchinon durch Erhitzen mit Natronkalk zu Diphenyl abgebaut.

Nach dieser Methode wurden 10 gr. Methoxyphenanthrenchinon mit 150 gr. pulverisiertem Natronkalk innig gemischt in eine Retorte gebracht, oben mit einer Schicht reinem Natronkalk bedeckt und die Retorte direkt über der Flamme stark erhitzt.

Es destilliert in die gut gekühlte Vorlage ein wässriges rotgefärbtes Produkt.

Das sorgfältig gesammelte Destillat sammt der, in dem kalten Teile der Retorte erstarrten Masse, wurde einer Wasserdampfdestillation unterworfen.

Es destilliert mit Wasserdampf ein gelblich gefärbter Körper über.

Im Destillierkolben bleibt eine dunkelbraune Masse, die aus Eisessig umkrystallisiert, sich als unverändertes Methoxyphenanthrenchinon erwies.

Das mit Wasserdampf übergegangene Destillat wurde ausgeäthert, der Aether abdestilliert, der Rückstand in Alkohol gelöst und tropfenweise Wasser zugefügt. Es fällt ein weisser Körper aus, der aus wässrigem Alkohol umkrystallisiert und mit Tierkohle gereinigt, weisse, winzige Blättchen giebt, die in Kalilauge unlöslich sind und bei 102 bis 104° schmelzen. In der alkoholischen Mutterlauge bleibt ein gelbes Produkt; die Lösung wurde zum Trockenen eingedampft und der Rückstand im absoluten Alkohol gelöst.

Es krystallisieren aus stark conc. Lösung gelbe Nadeln aus vom Schmp. 73—75°.

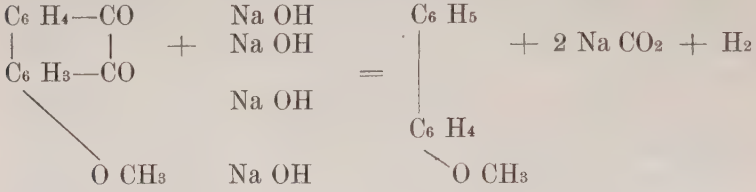
Nach dem Trennen des Destillates in seine Bestandteile wurde von jedem Körper gerade so viel erhalten, dass man sie nur qualitativ charakterisieren konnte.

---

[1]) Berichte 6. Seite 63.

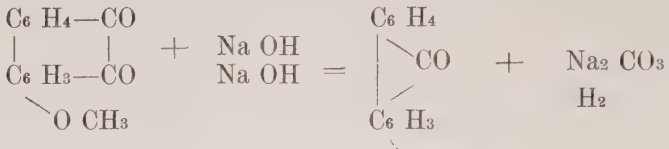
Wegen der schweren Zugänglichkeit des Methoxyphenanthrenchinons wurde der Versuch mit Natronkalkdestillation nicht wiederholt.

Wenn man nach Analogie des Graebe'schen Verfahrens schliessen wollte, so sollte der weisse Körper vom Schmp. 102—104° sich als Methoxydiphenyl erweisen und der gelbe vom Schmp. 73—75° als Methoxydiphenylenketon, nach der Gleichung:



Methoxydiphenyl

oder



Methoxyphenylenketon.

Um das vermutete Methoxydiphenyl zu identificieren, versuchte ich zu ihm vom Diphenyl ausgehend zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde Diphenyl nitriert, die Nitroderivate zu Amidoderivaten reduziert, diese durch Diazotierung in Oxydiphenyle und die letzteren endlich durch Methylierung in Methoxydiphenyle verwandelt.

Nitroderivate des Diphenyls.

Beim Nitrieren des Diphenyls in Eisessig bei 60° bekommt man nach Hübner[1]) zwei Mononitroderivate: p. Nitrodiphenyl Schmp. 113° und o. Nitrodiphenyl Schmp. 37°.

Nach dieser Methode habe ich p. Nitrodiphenyl leicht und mit guter Ausbeute bekommen.

[1]) Annalen 209. Seite 341.

o. Nitrodiphenyl aber konnte ich trotz vieler Versuche krystallinisch nicht darstellen, da es nach der Ausscheidung des p. Nitrodiphenyls in der Mutterlauge als öliges Produkt zurückbleibt.

Es lässt sich nicht zur Krystallisation bringen und vom anhaftenden p Nitrodiphenyl trennen.

Es gelang aber die beiden Nitrodiphenyle von einander zu trennen auf dem Wege der Ueberführung in Amidoderivate und deren Krystallisation in Form schwefelsaurer Salze.

Reduktion der Nitrodiphenyle.

Das ölige Nitrierungsprodukt des Diphenyls welches nach Hübner [1]) hauptsächlich o Nitroderivat enthält wurde in Eisesssig mit Zinn reduziert, Zinn durch Schwefelwasserstoff entfernt und die freie Base durch Natronlauge ausgefällt.

Die freie Base giebt mit Schwefelsäure behandelt ein sehr schwer lösliches Sulfat; dieses wurde abfiltriert und erwies sich als schwefelsaures Salz des p Amidodiphenyls.

Aus dem Filtrate scheidet sich bei starker Konzentration leicht lösliches Sulfat des o Amidodiphenyls aus. Die Ausbeute ist sehr schlecht, aus 50 gr. Diphenyl hat man kaum 1 gr. leicht löslichen o Amidodiphenylsalzes bekommen.

p Nitrodiphenyl wurde mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung nach Hübner reduziert, mit Kalilauge versetzt und die freie Base mit Wasserdampf überdestilliert.

Das Destillat wurde mit Salpetersäure angesäuert, und das p Amidodiphenyl als salpetersaures Salz auskrystallisiert. Man bekommt sehr reines Produkt bei guter Ausbeute.

Ueberführung der Amidodiphenyle in Oxydiphenyle.

Das schwefelsaures Salz des o Amidodiphenyls wurde in schwefelsaurer Lösung mit Natriumnitrit diazotiert; es diazotiert sich schnell und leicht.

Beim Kochen der diazotierten Lösung resultiert aber eine harzige Masse, die man auf keine Weise zur Krystallisation bringen konnte.

[1]) Annalen 209. Seite 351.

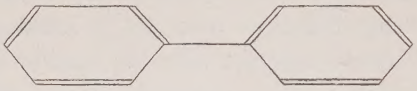
Wegen Mangels am Material wurde der Versuch nicht mehr wiederholt.

Das salpetersaure Salz des p Amidodiphenyls wurde in viel Wasser gelöst (3 gr. auf 1 Liter), mit Salpetersäure ausgesäuert, abgekühlt — es scheidet sich dabei das Salz aus — und vorsichtig mit Natriumnitrit diazotiert.

Es diazotiert sich sehr langsam, zur vollständigen Diazotierung braucht man ungefähr 2—3 Stunden. Die diazotierte Lösung scheidet beim Kochen p Oxydiphenyl aus, das stark mit einer gelben Masse verunreinigt ist.

Durch wiederholte Sublimation und Kochen mit Tierkohle in alkoholischer Lösung wurde p Oxydiphenyl rein in weissen Blättchen erhalten; es ist in Kalilauge leicht löslich und schmilzt bei 165°.

p Methoxydiphenyl.



Da das reine p Oxydiphenyl schwer zugänglich ist, so wurde das rohe Produkt in Kalilauge gelöst und mit Ueberschuss von neutralem Methylsulfat behandelt; die Lösung soll die ganze Zeit stark alkalisch reagieren.

Es scheidet sich nach kurzer Zeit ein weisser Körper aus, welcher gut mit Wasser gewaschen, reines p Methoxydiphenyl giebt.

Die gelbe, verunreinigende Masse geht beim Waschen weg.

Aus Alkohol umkrystallisiert, stellt das p. Methoxydiphenyl weisse glänzende Blättchen vom Schmp. 90—91° vor.

0,2097 gr. angewandte Substanz ergaben:

0,6510 gr. CO_2

0,1220 gr. H_2O

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_1$:	Gefunden:
C = 84,78 %	C = 84,67 %
H = 6,52 %	H = 6,55 %